UEBER DIE KATALYTISCHE WIRKUNG DER METALLE AUF KNALLGAS

UND IHRE

FÄHIGKEIT WASSERSTOFF ZU OCCLUDIEREN.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

ALFRED BERLINER

AUS BRESLAU.

BIBL.

(HIERZU EINE FIGURENTAFEL.)

FREIBURG i. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1888.

UEBER DIE KATALYTISCHE WIRKUNG DER METALLE AUF KNALLGAS UND IHRE FÄHIGKEIT WASSERSTOFF ZU OCCLUDIEREN.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

ALFRED BERLINER

AUS BRESLAU.

(HIERZU EINE FIGURENTAFEL.)

FREIBURG i. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0049

SEINER

THEUREN MUTTER

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

§ 1. Berzelius[1] bezeichnete die Kraft gewisser Körper andere umzuändern oder zu zersetzen, ohne sich mit ihnen oder einem ihrer Bestandteile zu verbinden mit dem Namen „katalytische Kraft“ und die dadurch veranlasste Reaction mit dem: „Katalyse“. Schon vor Berzelius wurden diese Körper als „Contactsubstanzen“ bezeichnet und die durch sie hervorgebrachte Wirkung als „Contactwirkung“, eine Bezeichnung, welche noch heut neben der von Berzelius eingeführten besteht. Eine katalytische Wirkung übt z. B. glühendes Kupfer[2] auf Ammoniakgas aus, wodurch dieses in seine Elemente zerlegt wird, ohne dass das Kupfer hierdurch eine Veränderung erleidet; eine weitere katalytische Wirkung ist diejenige der Metalle auf Knallgas, wodurch dieses in Wasser verwandelt wird und schliesslich, um noch einige Beispiele für die Katalyse einer Flüssigkeit anzuführen, sei die Umsetzung[3] des Rohrzuckers durch Schwefelsäure in Invertzucker erwähnt und ebenso die Umwandlung von Alkohol durch Schwefelsäure in Aether.

Neuerdings hat man jedoch für viele Fälle erkannt, dass die Contactsubstanzen eine Veränderung erleiden, indem sie ein Zwischenproduct

---

[1] Berzelius, Ann. de Chim. 37, p. 66, 1836.

[2] Mitscherlich, Pogg. Ann. d. Physik u. Chem. 55, p. 209, 1882.

[3] Mitscherlich, ibid.

bilden, welches jedoch stets wieder in seine Bestandtheile zerfällt. So bildet sich bei der Umsetzung des Alkohols in Aether durch Schwefelsäure zuerst Aethylschwefelsäure, welche sich mit einem zweiten Molekül Alkohol in Aether und freie Schwefelsäure wieder zersetzt, so dass die angewandte Menge stets unverändert bleibt und unbegrenzte Mengen Alkohols zersetzen kann. Es ist hiernach nicht unwahrscheinlich, dass sämmtliche Fälle katalytischer Wirkung auf Bildung solcher Zwischenproducte beruhen, auch diejenigen Fälle, bei welchen das Zwischenproduct noch gar nicht oder doch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Auch mit dieser veränderten Ansicht über die Katalyse ist folgende Definition verträglich: „Ein Stoff, welcher zu zwei oder mehreren anderen hinzugebracht, unbegrenzte Mengen derselben zu chemischer Verbindung bringt, ohne selbst dabei eine fortschreitende Veränderung zu erleiden, wird ein „katalytisches Agens“ und die dadurch veranlasste Reaction „Katalyse“ genannt.“

Die folgende Arbeit soll sich mit der katalytischen Wirkung der Metalle auf Knallgas beschäftigen; über die Katalyse des Knallgases liegen bereits Untersuchungen von Dulong und Thénard[1], Faraday[2], Henry[3], Turner[4] und Loew[5] vor.

Nach Dulong und Thénard bewirken alle Metalle und einige Erden die chemische Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser,

---

[1] Dulong und Thénard, Ann. d. Chém. et de Phys. Aout 1823. — Annal. der Physik vol. 76 p. 81. 1824.

[2] Faraday, Philos. Transact. f. 1834. Pogg. An. 33, 149. 1834.

[3] Henry, Phil. Mag. Ser. III vol. VI p. 354. 1835.

[4] Turner, Ann. d. Phys. u. Chem. 2 p. 210. 1824.

[5] O. Loew, Journ. f. pract. Chemie [2]. 11.

und zwar Platin, Palladium, Rhodium und Iridium bei Zimmertemperatur, andere erst bei erhöhter, alle jedoch bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Quecksilbers. Faraday, welcher hauptsächlich die katalytische Wirkung des Platins untersuchte, fand, dass dieses Metall die chemische Vereinigung des Knallgases zu Wasser bei Zimmertemperatur nur dann bewirke, wenn es eine absolut reine metallische Oberfläche hat. Nach Faraday erreicht man dies am besten dadurch, dass man das Platin während einiger Minuten als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,336 anwendet. Auch starkes Ausglühen in einem Gebläse, Abreiben mit Sandpapier, Kochen in Schwefelsäure oder Vitriolöl, Waschen mit Aetznatron etc. genügt, um das Platin zur Katalyse bei Zimmertemperatur fähig zu machen. Ein so vorbereitetes Platinblech wirkt nach Faraday erst langsam, allmälig stärker und führt oft sogar die Explosion des Gasgemisches herbei. Dieses Phenomen erklärt Berthelot[1] in der Weise, dass das Platin Wasserstoff occludiere und eine wenig stabile Verbindung mit demselben eingehe, wodurch Wärme frei wird. Diese Wasserstoffverbindung sei fähig in der Kälte durch hinzutretenden Sauerstoff unter Wasserbildung oxydiert zu werden, wodurch abermals eine gewisse Wärmemenge frei werde. Eine neu hinzutretende Menge Wasserstoff bildet wiederum die wenig stabile Wasserstoffverbindung, nachher Wasser, so dass unbegrenzte Knallgasmengen durch ein Platinstück zur Verbindung gebracht werden können.

Turner und Henry untersuchten die Wirkung des Platins auf verschiedene Gasgemische, letzterer ausserdem die katalytische Wirkung der Drehspäne von Kupfer und Eisen, sowie die Wir-

[1] Berthelot, Compt. rend. T 84. 1882 p. 1383.

kung der Zinkfolie und der Holzkohle, und fand, dass diese Substanzen erst bei einer Temperatur, die nahe dem Siedepunkt des Quecksilbers liegt, auf Knallgas einwirken.

Loew hat lediglich das Glas zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht und fand, dass dieses bei einer Temperatur, die nahe dem Siedepunkt des Quecksilbers liegt, katalytisch zu wirken beginnt.

§ 2. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. E. Warburg habe ich es unternommen, die Versuche über die Katalyse des Knallgases zu wiederholen und zu erweitern. Für den schon von Berthelot ausgesprochenen Zusammenhang mit der Wasserstoffocclusion ergaben sich dabei neue Belege und es schlossen sich so an die Versuche über die Katalyse solche über die Wasserstoffocclusion an.

Die von Faraday angegebenen Versuche, soweit sich dieselben auf die chemische Verbindung von reinem Knallgas in Gegenwart von Platin beziehen, habe ich nachgemacht und die angegebenen Resultate vollständig bestätigt gefunden. Dabei glaubte ich wahrzunehmen, dass die Wirkung des Platins vermindert sei, wenn dasselbe vollkommen trocken mit dem Gasgemisch in Berührung kam, und stellte desshalb den Versuch an, ob bei vollkommen trockenem Knallgase und eben solchem Platin die Wirkung ganz ausbliebe, fand jedoch, dass zur Einleitung der katalytischen Wirkung Feuchtigkeit nicht nötig sei. Als die Faraday'schen Versuche modifiziert wurden, zeigte sich sehr bald, dass die Platinbleche, selbst wenn sie immer gleichmässig vorbereitet wurden, was dadurch erreicht wurde, dass sie ca. 5 Minuten als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure gebraucht und hierauf in destilliertem Wasser gut abgespült wurden, keines-

wegs gleich stark auf Knallgas einwirkten. Einzelne Bleche bewirkten die chemische Verbindung des Knallgases, sobald sie in das Gasgemisch gebracht wurden, augenblicklich und führten eine Explosion des Knallgases herbei; andere fingen sofort an langsam aber gleichmässig zu wirken, d. h. sie bewirkten in gleichen Zeiten die chemische Verbindung von gleichen Volumen Knallgas; bei wieder andern verstrichen einige Minuten ehe sie zu wirken anfingen und endlich waren manche überhaupt nicht fähig die katalytische Wirkung hervorzubringen. Diese Art der Vorbereitung war also jedenfalls von sehr vielen Zufälligkeiten abhängig, die nicht leicht zu umgehen waren, und deshalb versuchte ich die katalytische Wirkung des Platin ohne jede vorherige Vorbereitung lediglich durch Temperatur-Erhöhung vorzubringen, wie es Dulong und Thénard mit andern Metallen gemacht.

§ 3. Da letztere nicht angegeben haben, wie sie ihre Versuche anstellten, will ich die Methode angeben, die bei meinen Versuchen in Anwendung kam. Das auf Katalyse hin zu untersuchende Metall in Blechform oder als Pulver, wie es mir gerade zur Verfügung stand, wurde ohne jedwede vorherige Vorbereitung — wenn die Oberfläche der Bleche sichtbar verunreinigt war, so wurde dieselbe mit Fliesspapier und Alkohol oberflächlich gereinigt —, in ein Glasrohr gebracht und durch dasselbe ein constanter Strom von elektrolytischem Knallgase[1] geleitet. Wurde das in einer bestimmten Zeit ein-

[1] Es wurden auch Versuche mit einem Gasgemisch, wie es der Bunsen'sche Brenner liefert und ebenso mit Wasserstoff und Luft angestellt. Allein diese Gase haben den Nachteil, dass eine gleichmässige Mischung nicht ohne Schwierigkeiten zu erzielen ist, und durch die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Gase die Beobachtungen sehr erschwert werden.

tretende Gas und ebenso das austretende seinem Volumen nach gemessen, so ergab die Differenz der beiden die Grösse der katalytischen Wirkung.

Der zur Verwendung gekommene Apparat war so eingerichtet, wie es Figur I. zeigt.

Der Wasserzersetzungsaparat A, zu welchem den galvanischen Strom fünf Siemens'sche sogenannte „amerikanische" Elemente lieferten, erzeugte das Knallgas. Durch Einschaltung eines regulierbaren Widerstandes wurde die an einer Tangentenbussole beobachtete Stromstärke stets auf demselben Wert gehalten, so dass die Menge des in jeder Minute erzeugten Knallgases während der Dauer eines Versuches vollständig constant blieb. Dasselbe ging durch die Rohrleitung a zu dem Blasenzähler B_1. Derselbe war ebenso wie der Blasenzähler B_2 aus einem Reagenzglase gebildet, welches halb mit Wasser gefüllt und mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen war, durch welchen die in beiden Apparaten gleich weiten Glasröhren gingen. Aus dem Blasenzähler B_1 wurde das Gas in den Verdichtungsapparat C geleitet. Derselbe bestand aus der Glasröhre a, von 1,5 ctm. lichter Weite und 10 ctm Länge, die am untern Ende zugeschmolzen war. Am oberen Ende waren zwei rechtwinklig gebogene Glasrohre angesetzt, von denen das bei b, durch welches das Gas einströmte, nach oben verlängert war und durch die Oeffnung d gestattete die zu untersuchende Substanz in den Apparat zu bringen. Die Oeffnung d konnte durch einen Gummipfropfen verschlossen werden. Die zweite Röhre c, durch welche das Gas wieder ausströmte, ging bis auf den Boden des Rohres a. Der ganze Apparat steckte ca. 12 ctm. in dem Luftbade D, dessen Temperatur durch einen Reichert'schen Thermostaten F reguliert wurde. G war ein mit Stickstoff gefülltes Quecksilberthermometer, welches Teilung bis 450° C. hatte. Da die Temperatur in dem

Luftbade mit der Höhe variierte, wurde das Thermometer so weit eingesenkt, dass die Quecksilberkugel in gleicher Höhe mit dem Boden des Verdichtungsgefässes war und ganz an diesem anlag. Das bei e austretende Gas ging in die Kühlschlange E, die durch ein 150 ctm. langes Glasrohr gebildet war und auf dem Experimentiertische lag. Die Anwendung dieser Kühlschlange wurde nötig, um das aus dem Verdichtungsapparate austretende heisse Gas vor seinem Eintritt in den Blasenzähler B_2, wieder auf die Temperatur des einströmenden Gases, also Zimmertemperatur abzukühlen, damit das durch beide Blasenzähler zugleich hindurchgehende Gasquantum in beiden Zählern gleich viele Blasen bildete. Das aus dem Blasenzähler B_2 austretende Gas wurde in das Freie geleitet.

§ 4. Die Versuche selbst wurden folgendermassen angestellt. Nachdem der Verdichtungsapparat sorgfältig gereinigt und getrocknet in das Luftbad gebracht und alle Schlauchverbindungen mit den übrigen Apparaten hergestellt waren, wurde der galvanische Strom geschlossen, und ca. $^1/_2$ Stunde Knallgas durch den Apparat geleitet und hierbei die Gleichmässigkeit der Blasen in den beiden Blasenzählern reguliert. Dieselben waren an einem eisernen Stativ nebeneinander angebracht, und während B_1 stets unverändert blieb, wurde B_2 so lange geneigt oder aufgerichtet, bis vollständige Gleichmässigkeit in beiden Blasenzählern herrschte. Hierauf wurde das Luftbad erwärmt, und die Folge davon war, dass die Blasen sofort unregelmässig kamen und zwar gingen bei einer Geschwindigkeit von 40 Blasen in der Minute durch den ersten Blasenzähler, in derselben Zeit 44 durch den zweiten. Wurde aber die Temperatur in irgend einer Höhe constant erhalten, so schwand bald die Verschiedenheit und nach wenigen Minuten arbeiteten die Blasenzähler wieder vollständig gleichmässig. Hierbei wurde die Temperatur bis ca. 430° C. gesteigert

und dadurch die Gewissheit erlangt, dass der leere Apparat, also die Glaswände bei dieser Temperatur das Knallgas nicht chemisch veränderten. Sodann wurde das Luftbad wieder abgekühlt und bei gewöhnlicher Temperatur die Gleichheit der Blasen controliert. Diese Erwärmung des leeren Apparates fand vor jedem neuen Versuche statt. Bei Zimmertemperatur wurde dann der Gummipfropfen bei d herausgezogen und die zu untersuchende Substanz schnell in den Apparat gebracht, worauf dieser sofort wieder geschlossen wurde. Da in dieser Zeit etwas Knallgas entweicht, wurde nach dem Einbringen der Substanz ca. 10 Minuten lang Knallgas durch den Apparat geleitet ohne eine Beobachtung anzustellen, um ganz sicher zu sein, dass reines Knallgas den Verdichtungsapparat erfülle. Nachdem auch jetzt wieder die Gleichmässigkeit der Blasen festgestellt war, wurde mit dem Erwärmen des Luftbades begonnen. Von ca. 20 ° zu 20 ° wurde die Temperatur constant erhalten, was durch gleichmässiges Verstellen der Schraube am Thermostaten sehr leicht erreicht werden kann, und die Blasen wieder gezählt. Sobald im zweiten Blasenzähler die Blasen langsamer kamen als im ersten und somit der Anfang der katalytischen Wirkung angezeigt war, wurde die Temperatur längere Zeit auf gleicher Höhe gehalten, um zu sehen, ob die Verdichtung mit der Zeit zunähme. Ebenso wurde bei höheren Temperaturen verfahren, wenn die Wasserbildung bereits ziemlich stark vor sich ging. Nachdem die Temperatur bis ca. 350 ° C. gestiegen war, wurde ebenso stufenweise wieder abgekühlt. Dadurch dass von einer bestimmten Temperatur an die Blasen wieder gleichmässig durch beide Blasenzähler hindurchgingen, war der Beweis geliefert, dass die Verschiedenheit in den Blasen lediglich durch die Katalyse hervorgerufen war und nicht etwa durch einen Fehler im Apparate. Während des Versuches wurden alle 15 Minuten die Anzahl

der während einer Minute einströmenden Blasen gezählt und eventuell durch Stromregulierung auf gleicher Höhe gehalten. Die Grösse der Blasen wurde von Zeit zu Zeit dadurch gemessen, dass 200—500 Blasen in einem graduierten Rohre aufgefangen wurden; die Grösse derselben wurde mit sehr kleinen Unterschieden immer gleich gefunden. Eine Reduction derselben auf 0° und 760 mm Druck fand nicht statt, und gilt als Mittel 20° C. und 740 mm. Druck.

§ 5. Auf diese Weise wurde Platin als Folie, Platinschwarz, Platinschwamm, Silber in Blechform und in fein zerteiltem Zustande, wie es durch Fällen mit Ameisensäure aus Lösungen erhalten wird, Aluminium in Blechform und als Blattaluminium, Palladium, Zink in Blechform, Kupfer, Eisen als ferrum limatum, Kohle und Glaspulver untersucht. Die verschiedenen Substanzen bewirkten die chemische Verbindung des Knallgases bei sehr verschiedenen Temperaturen und in verschiedener Menge. Die Anfangstemperatur der katalytischen Wirkung lag zwischen Zimmertemperatur bei Platinschwamm und 275° C. bei Kohle und Silber. Zink und Aluminium zeigten keine katalytische Wirkung, obgleich ersteres bis 350° C., letzteres bis 440° C. erwärmt wurde. Ebenso wenig gelang es mir bei Glaspulver eine katalytische Wirkung zu constatieren, doch ist es möglich, dass hieran die angewandten Glassorten schuld waren, welche bei stärkerem Erhitzen sich vollständig braun färbten.

§ 6. Die Resultate, welche bei diesen Versuchen erhalten wurden, sind der leichteren Uebersichtlichkeit wegen in den folgenden Tabellen wiedergegeben, und zwar ist in der ersten Rubrik angegeben, welche Zeit in Stunden und Minuten seit Beginn des Versuches vergangen, in der zweiten die Temperatur des Luftbades, in der dritten und vierten die Anzahl der ein- und austretenden Blasen und in der letzten, wie viel cbctm. Knallgas in der Minute zu Wasser verdichtet wurde.

Tabelle I.

Platin, in Blechform ca. $^1/_{35}$ mm stark 84 mgr.

Verflossene Zeit seit Beginn des Vers.	Temp.	Zahl der Blasen		cbctm. Verdicht.	Bemerkungen.
		einstr.	austr.		
0^{15}	162°	50	50	0	In der Minute gehen 44 Blasen durch den Blasenzähler I, von denen jede 102,5 cbmm. Vol. hat.
0^{47}	181°	50	50	0	
0^{53}	213°	5	4	0,9	
1^{8}	221°	7	5	1,3	
1^{30}	236°	7	3	2,57	

Der Versuch wird unterbrochen; derselbe wird mit demselben Platin wiederholt, dem noch 73 mgr. Platin zugesetzt wird, i. G. also 157 mgr. von $^1/_{35}$ und $^1/_{36}$ mm. starkem Blech.

0^{21}	187°	12	11	0,34
0^{26}	190°	8	7	0,54
0^{38}	190°	8	7	0,54
0^{49}	210°	4	3	1,13
1^{10}	227°	15	4	3,3
1^{18}	242°	34	5	3,83
1^{30}	242°	34	5	3,83
1^{38}	249°	52	6	3,97
1^{57}	212°	2	1	2,25
2^{5}	213°	8	5	2,57
2^{12}	206°	3	2	1,49
2^{44}	175°	7	6	0,63

Dasselbe Platin.

0^{30}	206°	6	5	0,77
0^{47}	236°	9	2	3,47
0^{54}	250°	24	3	3,92
1^{17}	252°	48	5	4,02

Neues Platin in schmalen Streifen 107 mgr. $^1/_{40}$ mm stark.

0^{35}	187°	21	20	0,23
0^{44}	188°	20	19	0,23
0^{56}	190°	20	19	0,23
1^{6}	205°	9	8	0,5
1^{14}	204°	10	10	0,4
1^{24}	229°	9	4	2,48
1^{29}	232°	15	4	3,3
1^{40}	234°	4	1	3,39
2^{0}	252°	22	4	3,7
2^{14}	275°	9	1	3,97
2^{24}	240°	5	4	3,61

Dasselbe Platin.

0^{23}	175°	50	50	0
0^{28}	179°	20	19	0,23
0^{40}	197°	12	11	0,34
0^{50}	211°	7	6	0,63
1^{13}	222°	4	3	1,13
1^{45}	256°	6	1	3,75
2^{5}	269°	8	1	3,92
2^{13}	298°	20	1	4,28

Tabelle II.

Platinschwamm 62 mgr.

0^{0}	19°	50	0	4,5	Allmälig füllt sich der ganze untere Teil des Verdichtungsgefässes mit Wasser an, so dass der Platinschwamm vollständig von demselben bedeckt wird; die katalytische Wirkung würde noch bedeutend grösser sich herausgestellt haben, wenn ein grösseres Vol. Knallgas pro Minute dem Platinschwamm zugeführt worden wäre.

Tabelle III.

Platiniertes Platin 92 mgr. ca. $^1/_{40}$ mm stark.

0^{40}	204°	4	1	0,75	
2^{19}	198°	50	0	2,8	

Tabelle IV.

Palladiumblech 86,5 mgr. $^1/_{37}$ mm stark.

0^{40}	170°	50	50	0	
0^{55}	178°	11	10	0,47	
1^{0}	185°	8	7	0,69	
1^{13}	219°	4	3	1,33	
1^{23}	219°	3	2	1,77	
1^{35}	222°	5	3	2,13	
1^{53}	219°	2	1	2,66	
2^{8}	219°	2	1	2,66	
2^{26}	219°	2	1	2,66	
6^{30}	225°	50	0	5,33	

Tabelle V.

Ferrum limatum 2,63 gr.

1^{10}	236°	50	50	0	
1^{53}	265°	50	50	0	
2^{16}	279°	18	17	0,18	
2^{38}	337°	7	4	1,32	

Tabelle VI.

Kupfer als Folie. 83 mgr. ca. $^1/_{180}$ mm stark.

0	280°	9	8		
2^{15}	280°	7	6		
2^{30}	280°	8	7	0,42	
2^{45}	310°	4	3	0,87	Nachdem jetzt abgekühlt, wird von neuem erwärmt.
2^{57}	308°	4	3	0,87	

Dasselbe Kupfer.

0^{10}	260°	50	50	0
0^{34}	269°	50	50	0
0^{53}	290°	8	7	0,42
1^{10}	303°	5	4	0,67
1^{24}	320°	11	8	0,94
1^{34}	347°	3	2	1,16

Tabelle VII.

Kohle in fein verteiltem Zustande 67 mgr.

0^{30}	165°	50	50	0
0^{50}	260°	50	50	0
1^{22}	285°	5	4	0,67
1^{37}	295°	4	3	0,87
2^{9}	302°	13	7	1,57

Tabelle VIII.

Silber, in fein verteiltem Zustande durch Ameisensäure gefällt 0,8 gr.

0^{0}	20°	50	50	0
0^{23}	250°	50	50	0
0^{40}	262°	50	50	0
0^{47}	268°	21	20	0,17
1^{2}	279°	14	13	0,24
1^{10}	282°	13	12	0,29
1^{22}	297°	9	8	0,38
1^{40}	313°	13	11	0,52
1^{50}	331°	4	3	0,87
2^{0}	344°	7	5	1,01
2^{15}	254°	50	50	0

§ 7. Aus diesen Tabellen ersieht man, dass die katalytische Wirkung bei den verschiedenen Substanzen unabhängig von der Form und der Menge der angewandten Substanz bei ganz bestimmten Temperaturen beginnt und dieselbe mit Steigerung der Temperatur zunimmt, und zwar liegt diese Anfangstemperatur für Platinschwamm unterhalb der Zimmertemperatur, für Platin in Blechform und ebenso für platiniertes Platinblech bei 185—190° C., für Palladium in Blechform bei ca. 175° C., für fein verteiltes Silber bei ca. 265° C., für ferrum limatum bei ca. 270° C., für Kohle bei ca. 275° C. und endlich für Kupfer bei ca. 280° C. Andererseits scheinen die Versuche auch zu beweisen, dass die katalytische Wirkung lediglich von der Temperatur und nicht von der Dauer der Temperatur-Einwirkung abhängig ist, denn die Menge des in der Minute zu Wasser verbundenen Knallgases blieb bei constanter Temperatur auch annähernd constant, nahm jedoch sofort zu sobald die Temperatur erhöht wurde. Wurde andererseits abgekühlt, so nahm auch sofort wieder die katalytische Wirkung ab, und mehere Versuche zeigten bei genügend langsamer Abkühlung als Endtemperatur der Katalyse ungefähr dieselbe, als die Anfangstemperatur.

§ 8. Ein Versuch, sämtliche Substanzen, welche die Katalyse zeigen, ihrer Wirkung nach in eine Reihe zu bringen, dürfte nicht gelingen, da die Grösse der katalytischen Wirkung derselben Substanz je nach der Form eine ganz verschiedene ist. Mehrere Versuche haben ergeben, dass die katalytische Wirkung einer Substanz um so grösser ist, je feiner zerteilt dieselbe in Anwendung kommt. Aber es ist nicht nur die grössere Oberfläche, welche einem fein zerteiltem Körper die grössere katalytische Wirkung erteilt; denn während ein ca. 1.5 mm.

dicker Platindraht die Katalyse nur in ganz minimaler Weise zeigte, wirkte ein Platinblech von der Dicke von $^1/_{48}$ mm. bei gleicher Oberfläche sehr stark. Wahrscheinlich kommt es auf das Verhältniss von Oberfläche zu Volumen an. Bezeichnen wir bei einem Blech die Länge mit l, die Breite mit b, und die Dicke mit d, und entsprechend bei einem Draht die Länge mit l und den Radius mit r, so erhält man für „ein Blech“:

$$\begin{array}{l} \text{Oberfläche} = O = 2\ b\ l \\ \text{Volumen} = V = b\ l\ d \\ \hline O/V = {}^2/_d. \end{array}$$

für einen Draht:

$$\begin{array}{l} \text{Oberfläche} = O = 2r\pi l \\ \text{Volumen} = V = r^2\pi l \\ \hline O/V = {}^2/_r \end{array}$$

Im vorliegenden Falle ist dieses Verhältnis O/V für den Draht $= \frac{8}{3}$, für das Blech $= {}^{96}/_1$, d. h. für das Blech ist dieses Verhältnis 36 mal so gross als für den Draht; wird also an der Oberfläche des Metalls eine bestimmte Quantität Knallgas zur chemischen Verbindung gebracht, so wird die dabei eintretende Temperaturerhöhung um so grösser sein, je geringer die Masse des Metalls ist, je weniger Wärme also durch das Metall abgeleitet wird; da nun Temperaturerhöhung die katalytische Wirkung begünstigt, wie aus den Versuchen hervorgeht, so wird ein dünnes Blech viel stärker katalytisch wirken als ein dicker Draht mit gleicher Oberfläche.

§ 9. Ueberblickt man diese Versuche, so scheint sich eine Beziehung zu ergeben zwischen der katalytischen Wirkung der Metalle auf Knallgas und ihrer Fähigkeit Wasserstoff zu occludieren. Eine solche Beziehung ist gewiss schon von Vielen, die sich mit dieser katalytischen Wirkung beschäftigt

haben, angenommen, von Berthelot bestimmter behauptet worden.

Nach Versuchen von Graham[1] occludieren Palladium, Platin, Platinschwamm und Platinmohr eine ungleich grössere Menge Wasserstoff als alle andern Metalle, und gerade diese Substanzen sind es auch, welche sich durch ihre katalytische Wirkung ganz besonders auszeichnen. Andererseits occludieren Zink und Aluminium keine merklichen Mengen Wasserstoff, und gerade diese Substanzen zeigten bei meinen Versuchen keine katalytische Wirkung oder doch nur eine so geringe, dass sie durch die Methode, die ich bei meinen Versuchen anwandte, nicht nachweisbar war.

Dabei erscheint es zunächst auffällig, dass Palladium, welches nach Berthelot[2] 7—12mal so viel Wasserstoff occludiert als Platin, nach Graham[3] sogar 100—130mal so viel, keine erheblich grössere Wirkung zeigte als dieses. Jedenfalls erschien es angezeigt die Beziehung zwischen katalytischer Wirkung und Occlusion von Wasserstoff weiter zu verfolgen. Die vorliegenden Angaben über die Gasocclusion der Metalle und speciell des Platins sind nur wenige, und diese differieren unter einander sehr. Nach den Angaben von Graham occludiert Platin bei Rotglut das 5—6fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff, nach Berthelot giebt es zwei Wasserstoffverbindungen des Platin mit dem 80 und 120fachen Vol. Wasserstoff. Die Angaben über die Sauerstoff-Occlusion sind ebenso verschieden, nach Graham[4] findet gar keine statt.

---

[1] Graham, Pogg. Ann. vol. 129 p. 549 ff. 1886.
[2] Berthelot, Compt. rend. T 94 p. 1383 [1882].
[3] Graham, Phil. Mag. [4] 36, 63 I. B. 1868, 139.
[4] Graham, Phil. Mag. [4] 36, 63 I. B. 1868, 139.

Ich habe mich deshalb entschlossen, eigene Versuche über die Occlusion des Wasserstoffs durch Platin und Palladium anzustellen; dabei wurden die Versuche auch auf andere Gase ausgedehnt. Das Folgende enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen, welche unter anderem auch die Ursache des oben erwähnten auffallenden Verhaltens des Palladium aufgeklärt haben.

§ 10. Um die allgemeinen Bedingungen kennen zu lernen, welche die Occlusion begünstigen und welche ihr hinderlich sind, wurden zuerst Versuche mit Palladium angestellt, da dieses Metall am meisten Wasserstoff zu occludieren vermag und infolge dessen auch eine Wasserstoffocclusion resp. das vollständige Ausbleiben derselben am leichtesten erkennen lässt.

Die Methode von Graham, das Metall mit Wasserstoff zu beladen, denselben dann im Vacuum durch Glühen wieder zu entziehen und dem Volumen nach zu bestimmen, konnte hier keine Anwendung finden, da es hinlänglich[1] bekannt ist, dass Palladium den grössten Teil des occludierten Wasserstoffs bereits bei Zimmertemperatur wieder abgiebt. Es wurde der Nachweis der Occlusion deshalb so geführt, dass das Palladium mit einem abgemessenen Volumen Wasserstoff zusammengebracht und bei constantem Druck und Temperatur direkt die Volumen-Abnahme gemessen wurde. Dem Metall wurde vor jeder neuen Beladung das occludierte Gas durch Ausglühen im Vacuum mittelst des galvanischen Stromes entzogen und dieses ebenfalls dem Volumen nach gemessen, so dass durch die Differenz der beiden Gasvolumina zugleich bestimmt wurde, wie viel Gas im Vacuum bei Zimmertemperatur freigeworden.

[1] Graham, Phil. Mag. [4] 32, 503 I. B. 1866, 49.

§ 11. Ein diesen Bedingungen vollständig entsprechender Apparat ist der in Figur II abgebildete.

A ist ein Glasrohr, welches durch den eingeschliffenen Glaspfropfen B verschlossen wurde. Durch diesen letzteren, welcher hohl war, gingen die beiden Glasröhren a, durch welche die als Zuleitungsdrähte des galvanischen Stromes dienenden Platindrähte b hindurchgingen. Bei c waren diese Drähte b so eingeschmolzen, dass nur die kleinen Platinhaken d aus dem Glase herausragten, an welche der zu untersuchende Metallstreifen e angehängt werden konnte. Um die Fettung des Glasstopfens gegen die ausströmende Hitze des glühenden Metalls e zu schützen, wurde derselbe mit Wasser gekühlt und zwar derart, dass aus der Wasserleitung ständig Wasser in den Hohlraum des Pfropfens einfloss und bei f wieder ablief. Der Hahn C bildete den Abschluss gegen das graduierte Rohr D, welches 5 cbctm. Inhalt hatte und von 10 zu 10 cbmm geteilt war. Die Erweiterung des Rohres bei E war so gewählt, dass ihr Volumen von dem Hahne F bis zum Anfang der Graduierung D ungefähr dasselbe war als dasjenige des Rohres A. G war ein Quecksilbergefäss mit dem Ansatzrohr H, welches dazu diente, den Höhenstand des Quecksilbers im Gefäss leichter bestimmen zu können. G war mit F durch den Schlauch J verbunden. Unterhalb des Hahnes C mündete das Rohrsystem K, welches der Hahn L gegen das Occlusionsgefäss, der Hahn N gegen den Gasentwickelungsapparat, der Hahn O gegen die mit Schwefelsäure gefüllte Schale P, und der Hahn M gegen die Töpler-Hagen'sche Pumpe abschloss. Um das beim Glühen freiwerdende Gas auffangen zu können, wurde das capillare Ausflussrohr der Pumpe etwas in das Aus-

flussgefäss hineingeführt, und über das erstere ein graduiertes mit Quecksilber gefülltes Rohr gestülpt.

§ 12. Die Versuche wurden so angestellt, dass zuerst das Quecksilber aus dem Gefässe G bis in den Hahn F gelassen wurde, so dass dessen Bohrung noch mit Quecksilber angefüllt war. Hierauf wurde, während die Hähne N und O geschlossen blieben, der ganze Apparat möglichst luftleer gepumpt, die Hähne M und C geschlossen und durch Oeffnen des Hahnes N der im Kipp'schen Apparat entwickelte und sorgfältig gereinigte Wasserstoff in den Apparat gelassen. Darauf wurde der Hahn N wieder geschlossen und durch Oeffnen des Hahnes Q, dessen Mündung ca. 1 mm in Schwefelsäure tauchte, ein etwaiger Ueberdruck, der durch den Kipp'schen Apparat entstanden sein konnte, beseitigt. Nun wurde durch Schliessen des Hahnes L in dem graduierten Rohre ein ganz bestimmtes Volumen Wasserstoff von Atmosphärendruck abgeschlossen und dieses diente zu den Occlusionsversuchen. Durch Oeffnen des Hahnes C verteilte sich das Gas auch über den luftleeren Raum A, und stieg infolge dessen beim Oeffnen des Hahnes F das Quecksilber in die Kugel E und stellte sich bei gleichem Niveau in D und H an einer ganz bestimmten Stelle ein, wenn keine Occlusion stattfand. Dieser Punkt wurde dadurch ermittelt, dass der soeben beschriebene Versuch mehrmals angestellt wurde, ohne das zu untersuchende Metall in den Apparat A zu bringen. Fand später Occlusion statt, so stieg das Quecksilber in D und konnte das Volumen des occludierten Gases direkt an der Teilung abgelesen werden, wenn nur stets durch Heben von G der Druck im Innern des Apparates constant erhalten wurde. Um den nicht unbeträchtlichen

Schwankungen in der Temperatur und dem Barometerstande Rechnung zu tragen, war direkt neben dem Apparate ein Barometer und zwei Thermometer mit $^1/_{10}{}^0$ C. Teilung aufgestellt. Zu Beginn und Schluss jedes Versuches wurde Temperatur und Barometerstand abgelesen und die abgelesene Volumenänderung auf Anfangs Druck und Temperatur reduziert. Durch Berechnung und durch Controllversuche wurde ermittelt, dass einer Temperaturänderung von 1^0 C. eine Volumenänderung des abgeschlossenen Gases um 116 cbmm, sowie einer Druckänderung um 1 mm einer solchen von 42 cbmm entsprach.

§ 13. Das Resultat eines derartigen Versuches war folgendes. Ein Palladiumblech 44,5 mgr schwer, welches vor dem Verbringen in den Apparat weder geglüht noch mechanisch oberflächlich gereinigt war, occludierte während mehrerer Stunden keinen Wasserstoff.

Es wurde deshalb der Apparat wieder luftleer gepumpt und das Palladium während mehrerer Stunden durch 5 Bunsen'sche Elemente hellrot geglüht. Hierbei wurden 450 cbmm Gas frei, d. h. das 114fache Volumen des Palladium. Nachdem jetzt der Apparat zwei Stunden gestanden hatte, wurde Wasserstoff eingelassen, allein eine merkliche Occlusion fand nicht statt. Da das Palladium durch die Abgabe von 450 cbmm Gas jedenfalls dazu befähigt war, neues Gas zu occludieren und durch frühere Versuche auch hinlänglich erwiesen war, dass ein Metall, dem durch Glühen die occludierten Gase entzogen sind, sich sehr schnell wieder mit Gas belädt, sowie ihm dazu Gelegenheit geboten wird, so musste hier ein besonderer Grund vorliegen, dass die Occlusion vollständig ausblieb. Bei näherer Untersuchung des aus dem Apparat genommenen Bleches zeigte sich, dass die Ober-

fläche nicht rein war, was sich dadurch zu erkennen gab, dass das Palladium in Wasser getaucht von diesem nicht benetzt wurde.

Es lag die Vermutung nahe, dass durch die im Apparate entstehenden Fettdämpfe oder auch durch Fett, welches sich capillar zu dem Metalle hinzieht, diese Verunreinigung bewirkt werde, und um dies zu constatieren, wurde das Blech im Gebläse stark ausgeglüht, so dass es erkaltet in's Wasser getaucht, vollständig gleichmässig benetzt wurde. Hierauf in den Apparat gebracht, genügte ein einstündiges Darinverweilen, um seine Oberfläche mit einer Fettschicht zu überziehen, so dass es jetzt von Wasser nicht mehr benetzt wurde. Um weiter zu untersuchen, ob die Oberflächenverunreinigung die Occlusionsfähigkeit aufhebe, wurde das Palladium ca. 5 Minuten als positive Elektrode in verdünnter Schwefelsäure gebraucht, da auf diese Weise die beste Oberflächenreinigung erzielt wird. Nachdem es in Wasser gut abgespült und zwischen Fliesspapier getrocknet war, wurde es möglichst schnell in den Apparat gebracht und sofort Wasserstoff eingelassen. Momentan occludierte das Palladium das 857fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff.

Man kann das Metall auch durch Ausglühen im Gebläse reinigen. Deshalb wurde das Metall abermals aus dem Apparate herausgenommen und im Gebläse stark ausgeglüht. Schnell in den Apparat zurückgebracht, occludierte das Metall das 860fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff. Als das Metall jetzt abermals im Gebläse ausgeglüht und in den Apparat zurückgebracht war, wurde einige Stunden der Apparat sich selbst überlassen und dann Wasserstoff eingelassen, allein die verstrichene Zeit hatte genügt, um die Oberfläche mit einer Fettschicht zu überziehen, so dass eine

Occlusion von Wasserstoff nachher nicht mehr stattfand.

Gleiche Versuche, die mit Platin angestellt wurden, ergaben dieselben Resultate.

§ 14. Um die Occlusionsversuche deshalb fortsetzen zu können, musste der Apparat geändert werden. Da bei früheren Versuchen nie eine derartige Störung bemerkt worden war, obgleich in dem angewandten Apparate ebenfalls Hähne, die mit Fett geschmiert waren, vorhanden waren, dieselben jedoch von dem Metall durch eine längere Rohrleitung getrennt waren, so ging ich auf dieses Prinzip zurück und schnitt den Apparat A Fig. II über dem Hahne C ab. An seine Stelle wurde ein ca. 0,5 m. langes Biegerohr angesetzt, an dessen Ende ein weiteres Glasrohr angeschmolzen wurde, in dem der zu untersuchende Metallstreifen, um hier jede Fettung zu vermeiden, mit Platindrähten eingeschmolzen war. Mit diesem Apparat, der in Figur II punktiert angegeben, wurden sämtliche nun folgenden Occlusionsversuche ausgeführt.

§ 15. Wie auch früher schon, begann jeder Versuch damit, dass dem Platin das ganze occludierte Gas durch Ausglühen mittelst des galvanischen Stromes entzogen wurde. Dieses wird keineswegs, wie Graham es annahm, durch einstündiges Glühen im Vacuum erreicht, ebenso wenig durch ein längeres Erwärmen auf 550—600° C. im Vacuum, wie es Berthelot bei seinen Versuchen gethan.

Ein viele Stunden lang andauerndes Hellgelb- bis Weissglühen ist erforderlich, um einem Platinblech von $^1/_{40}$ mm. Dicke die occludierten Gase zu entziehen, während bei etwas stärkerem Bleche selbst nach 20stündigem Glühen noch Spuren von Gas frei werden. In der folgenden Tabelle sind

die genauen Angaben über den Verlauf eines 9-stündigen Glühens gegeben. In der ersten Rubrik ist die seit Anfang des Glühens verstrichene Zeit gegeben, in der zweiten das während dieser Zeit freigewordene Gasvolumen bei 760 mm Druck in cbmm, in der dritten dasselbe Volumen ausgedrückt als vielfaches des Platinvolumens, in der vierten das in je 20 Minuten abgegebene Gas wieder ausgedrückt als ein vielfaches des Platinvolumens.

Verstrichene Zeit seit Anfang d. Glühens	cbmm Gas bei 760 mm Druck	freigew. Gas in Vol. Plat.	freigew. Gas pro 20 Min.	Bemerkungen.
1^{15}	99,5			
1^{30}	112		8,5	Das Blech glüht hellgelb.
2^{0}	143	51		
2^{15}	175,8		8,2	
2^{40}	189,1	67,5		Nach 3stündigem Glühen wurden frische Elemente angesetzt.
5^{42}	337,5	120,5	5,9	
6^{10}	357		2,7	Nach 6stündigem Glühen wieder frische Elemente.
7^{10}	372,0	132,8		
7^{43}	384,3	137	2,8	
8^{13}	389,8	139,1	1,4	
9^{5}	396	141,4	0,9	

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass Platin das occludierte Gas selbst bei sehr hoher Temperatur, Hellgelbglühen, nur äusserst langsam abgiebt, und dass selbst nach 9stündigem Glühen noch nicht alles Gas frei geworden war.

§ 16. Die absoluten Angaben über Occlusionsfähigkeit des Platin differieren deshalb auch sehr stark und sind lediglich davon abhängig, wie lange das dem Occludieren vorhergegangene Glühen fortgesetzt, wie viel altes Gas dem Platin also

entzogen war. Die Versuche wurden nicht nur mit Wasserstoff, sondern auch mit Kohlenoxydgas, Sauerstoff und Luft angestellt und zwar in der Weise, dass das gasfreie Metall mit dem betreffenden Gase zusammengebracht und die directe Volumenverminderung desselben gemessen wurde. Nachher wurde dem Metall durch Glühen das Gas wieder entzogen und dieses ebenfalls dem Volumen nach bestimmt. Auf diese Weise wurde ermittelt, wie viel Gas bei Zimmertemperatur im Vacuum wieder frei geworden war. Die angegebenen Zahlen können jedoch keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, da einmal das Volumen des angewandten Metalls sehr klein war und ausserdem das Volumen der Häkchen, an denen das Metall hing und welches nur näherungsweise geschätzt werden konnte, ebenfalls mit in Rechnung zu ziehen war und bei dem kleinen Gesamtvolumen schon bedeutende Differenzen hervorrufen konnte. Ein zweiter Fehler ist die Unsicherheit, ob diese Platindrahthäkchen, welche viel schwächer glühten als das Metall selbst, in derselben Zeit ihr occludiertes Gas abgegeben und sich auch umgekehrt, der grösseren Dicke wegen, durch ihre ganze Masse mit Gas beladen hatten.

§ 17. Nur einmal war es möglich mit demselben Platinblech eine ganze Versuchsreihe anzustellen, d. h. es nach einander die verschiedenen Gase occludieren zu lassen. Gewöhnlich sprang das Glasrohr, in dem das Metall glühte, oder das Metall schmolz infolge zu starken Glühens durch etc. Die Resultate, welche bei diesen Versuchen erhalten wurden, sind der leichteren Uebersichtlichkeit wegen in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar bedeuten die angegebenen Zahlen das Gasvolumen ausgedrückt als vielfaches des Platinvolumens.

	Beim Glühen freigewordene Luft	Occludierter H	Beim Glühen freigewordener H	Occludiertes CO	Durch Glühen freigew. CO	Occludierter O	Durch Glühen freigew. Sauerstoff	Occludierte Luft
Platin 49 mgr + 10mgr Häkchen = 59 mgr Pt	87	236	170					
		271	148	108	96			
				90	84	100	87	83
Pt 54 mgr + 6 mgr Häkchen	71	204	141					
Platin 48,2 mgr + 10 mgr = 58,2 mgr	85							
Platin 87 mgr + 6 mgr	227	(während 25[1] $_2$stündigen Glühens)[1]						
Pt 80,5 mgr + 6,5 mgr		127	83					

Wollen wir aus diesen Tabellen einen Schluss auf die Occlusionsfähigkeit des Platin ziehen, so müssen wir zuerst constatieren, dass jedes Platin in gewöhnlichem Zustande sehr viel Gas occludiert enthält, welches es nur äusserst schwer wieder abgiebt, Sieht man von der Zahl 227 ab, so stimmen bei den übrigen Platinsorten die durch Glühen dem Platin entzogenen Gasvolumina ungefähr überein und zwar betragen dieselben rund das 80fache des eigenen Platinvolumens. Ausserdem sieht man, dass Platin, welches gasfrei ist, sich von neuem mit Gas beladen kann, und zwar scheint die chemische Beschaffenheit der Gase, H ausgenommen, wenig Einfluss auszuüben. Die

[1] Bei allen übrigen Versuchen wurde das Metall nur 8—10 Stunden vor jeder Neubeladung mit Gas geglüht und ist wahrscheinlich, dass bei längerem Glühen noch Gas freigemacht worden wäre. Ausserdem ist es möglich, dass die Oberfläche des Metalls in Versuch IV durch organ. Subst. verunreinigt war, welche beim Glühen verbrannten und Gase bildeten. Nach 25$^1/_2$stündigem Glühen schmolz das Metall durch.

mit Kohlenoxydgas, Sauerstoff und Luft angestellten Versuche ergaben, abgesehen von kleinen Differenzen, als neu occludiertes Gasvolumen dasselbe als das vor der neuen Beladung durch Glühen entzogene, welches bei nachfolgendem Glühen auch wieder frei wurde. Nur Wasserstoff wird in viel grösseren Quantitäten occludiert, und spielt auch hierbei wieder eine grosse Rolle, ob das Platin vollständig gasfrei den Wasserstoff occludiert oder aber das natürlich occludierte Gas noch enthält. In letzterem Falle, worüber nur ein Versuch vorliegt, occludierte das Metall das 127fache seines eigenen Volumens Wasserstoff, gab im Vacuum bei Zimmertemperatur das 44fache Volumen ab und schliesslich beim Glühen das 83fache. Entzieht man jedoch dem Platin alles occludierte Gas, so beträgt das Volumen des occludierten Wasserstoffs über das 200fache des Platinvolumens, wovon es wieder einen grossen Teil schon bei Zimmertemperatur im Vacuum abgiebt.

§ 18. Eine gleiche Versuchsreihe wurde mit Palladium angestellt, deren Resultate in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind.

	Beim Glühen freigew. Luft	Occludierter H	Beim Glühen freigew. H	Occludierter O	Beim Glühen freigew. O	Occludierte Luft
Palladium 41.8 mgr = 3,6 cbmm	114	860	266	125		
Palladium 111 mgr		737	248			107
Palladium 89 mgr		800	nachd. i. Gebläse ausgegl.			
				93		

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass Palladium in gewöhnlichem Zustande ca. das 110fache seines eigenen Volumens an Gasen occludiert enthält, die erst durch längere Rotglut im Vacuum frei gemacht werden können. Wird Palladium, das alle occludierten Gase abgegeben hat, von neuem mit einem Gase zusammengebracht, so occludiert es dieses sofort wieder, und waren die gefundenen Unterschiede bei Kohlenoxydgas, Sauerstoff und Luft nur gering. Die Wasserstoff-Occlusion ist sehr bedeutend, und ist die Grösse derselben ebenfalls wie beim Platin davon abhängig, ob das Metall vollständig gasfrei war oder aber noch andere Gase occludiert enthielt.

§ 19. Aus den beschriebenen Occlusionsversuchen ersieht man, dass bei Palladium und Platin die Wasserstoffocclusion durch eine unreine Oberfläche sehr gestört wird, und nur bei vollkommen reiner, metallischer Oberfläche eine Wasserstoffocclusion bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, und zwar ist dann die Wirkung des Palladium ca. 4mal so stark als bei Platin. Greifen wir jetzt zurück auf die katalytische Wirkung dieser Metalle und erinnern uns, dass dieselben die Katalyse bei gewöhnlicher Temperatur nur dann zeigen wenn sie eine reine metallische Oberfläche haben, so finden wir die vollständige Uebereinstimmung in den Bedingungen zur Katalyse und Wasserstoff-Occlusion bei niedriger Temperatur. Es ist, wenn beide Erscheinungen im Zusammenhang stehen, zu erwarten, dass Palladium mit reiner Oberfläche bei Zimmertemperatur viel stärker katalytisch wirkt als Platin. Da dieser Versuch noch nicht gemacht ist, und ich auch nirgends Angaben über die Grösse der katalytischen Wirkung des Palladium bei niedriger Temperatur gefunden habe, so wurde dieser Versuch an dieser Stelle nachgeholt und gefunden, dass dasselbe bedeutend stärker wirkt als Platin. Der Ver-

such wurde so angestellt, dass je ein Streifen von Palladiumblech und Platinblech nach Faraday mittelst des galvanischen Stromes, indem beide als positive Elektroden in verdünnter Schwefelsäure gebraucht, gereinigt und hierauf in ein über Wasser abgeschlossenes Knallgasvolumen gebracht wurde. Obgleich beide Bleche bei gleicher Dicke — ca. $^1/_{40}$ mm. — ungefähr gleiche Oberfläche hatten, waren durch das Palladium in 30 Minuten 19 cbctm. Knallgas in Wasser verwandelt, während das Platin in derselben Zeit nur 4 cbctm. chemisch verbunden hatte.

Hierdurch findet auch das in § 9 erwähnte auffallende Verhalten des Palladium seine Erklärung. Ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich in Rücksicht auf die Resultate meiner Versuche annehme, dass die katalytische Wirkung der Metalle die Wirkung des von denselben occludierten Wasserstoffs ist, welcher wahrscheinlich in allen Metallen als nascierender Wasserstoff wirkt. In der That wurde dies letztere für den vom Palladium occludierten Wasserstoff durch Versuche von Graham[1] schon lange nachgewiesen, und die Annahme eines analogen Verhaltens der übrigen Metallwasserstoff-Verbindungen ist, soweit mir bekannt, noch nicht durch Versuche widerlegt worden.

Die Katalyse bei hoher Temperatur in den § 6 beschriebenen Versuchen, bei welchen die Metalloberfläche nicht rein war, können wir uns nur auf gleiche Weise erklären, wie bei niedriger, d. h. als Wirkung des occludierten Wasserstoffs. Wir müssen daher annehmen, dass die hohe Temperatur die Wasserstoffocclusion begünstige und zwar in der Weise, dass eine dünne Schicht fremder Stoffe, welche das Metall bedeckt, bei hoher Temperatur die Occlusion weniger als bei niedriger stört. In der That hat Graham bei seinen Versuchen gefunden, dass die grössten Gasmengen occludiert

[1] Graham, Phil. Mag. [4] 32, 503. I. B. 1866, 49.

werden, wenn er die Metalle stark erwärmte und alsdann in der Gasatmosphäre erkalten liess.

Vergleicht man noch zum Schluss die Grösse der katalytischen Wirkung desselben Platinbleches bei niedriger Temperatur und bei hoher, so findet man, dass letztere ganz bedeutend grösser ist als die erstere. Ich brauche nur an den Versuch am Anfang dieses Paragraphen zu erinnern, welcher zeigte, dass ein Platinblech von $^1/_{40}$ mm Dicke und 102 mgr. Gewicht in einer halben Stunde 4 cbctm Knallgas chemisch verband, und an die Versuche in § 6, bei denen z. B. ein Platinblech, $^1/_{40}$ mm stark und 107 mgr. schwer, bei 275° C. ca. 4 cbctm Knallgas in einer Minute zu Wasser verband. Eine Erklärung hierfür wäre, dass das Knallgas bei der hohen Temperatur der chemischen Verbindung zu Wasser bei weitem nicht den Widerstand entgegensetzt als bei niedriger Temperatur.

Ob ausserdem noch irgend welche andere physikalische Eigenschaften der betreffenden Körper bei der Katalyse mitwirken, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

§ 20. Es sei noch einer Erscheinung Erwähnung gethan[1], die bei Gelegenheit von Occlusionsversuchen auftrat. Bei diesen Versuchen wurde das Metall, wie schon erwähnt, vor der Beladung mit Wasserstoff durch stundenlanges Glühen im Vacuum möglichst von occludierten Gasen befreit.

Hierbei bildete sich an den Wänden des das Metall umgebenden Glasrohres ein russartiger Beschlag, welcher anfänglich violett, später braun, schwarz und schliesslich zum vollständigen Metallspiegel wurde. Herr Nahrwold[2] hat diese interessante Thatsache schon vor einiger Zeit bei ähnlichen Glühversuchen entdeckt, liess aber die

[1] Berliner, Wied. Ann. 33. p. 289 ff. 1888 wörtlicher Abdruck.

[2] Nahrwold, Wied. Ann. 31. p. 467. 1887.

Ursache dieser Erscheinung unentschieden, indem er sagt[1]: Ob nun Platin- oder Platinoxydteilchen fortgeschleudert werden, oder ob das Platin verdampft und sich in geringer Entfernung vom Draht wieder zu festen Teilchen condensiert, spielt für die vorliegende Untersuchung keine Rolle."

§ 21. Bei Gelegenheit dieser Occlusionsversuche habe ich die Ursache der erwähnten Erscheinung gefunden. Es schien mir nämlich, als ob der Beschlag um so stärker hervortrat, je mehr occludiertes Gas das Metall abgab, und es entstand hierdurch die Vermutung, dass die Abgabe occludierten Gases notwendige Bedingung für das Eintreten des Beschlages sei.

Diese Vermutung hat sich durch besondere Versuche, welche in Folgendem mitzuteilen ich mir erlaube, als richtig ergeben.

§ 22. Das Platin wurde durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht und die kupfernen Zuleitungsdrähte des letzteren bei den ersten Versuchen mit Siegellack eingekittet. Da bei dem viele Stunden lang dauernden Glühen dieser Verschluss nicht genügte, so wurde bei den definitiven Versuchen Alles eingeschmolzen, und der Appparat so eingerichtet, wie die Figur III es zeigt. An die dicken ca. 20 ctm langen Kupferdrähte a war je ein 5 ctm langer Platindraht b angelötet; die Kupferdrähte gingen durch das an einem Ende offene Rohr c hindurch, in dessen anderes Ende der Platindraht auf einer Länge von 2 ctm so eingesehmolzen war, dass aus dem Glase nur ein ganz kleiner Platinhaken d herausragte; an diesen wurde das zu untersuchende Metall e angehängt. Ueber die Röhre c wurden sechs 3 ctm lange Glasröhren f lose aufgereiht, das Ganze in die Glasröhre g gehracht, welche 40 ctm lang

[1] e. c. p. 469.

war und 2,5 ctm lichte Weite hatte, und Röhre g mit Röhre c bei i verschmolzen. Das Rohr h war bei l an die Töpler-Hagen'sche Pumpe angeschmolzen; der Ansatz k diente zum Einlassen von Gas. Zum Auffangen des beim Glühen freiwerdenden Gases diente die in § 11 bereits erwähnte Einrichtung.

§ 23. Die Versuche wurden so angestellt, dass zuerst bei Zimmertemperatur der ganze Apparat möglichst luftleer gepumpt, dann das Auffangerohr über das Ausflussrohr gestülpt, und darauf das Platinblech durch 4—6 Bunsen'sche Elemente zum hellroten Glühen gebracht wurde. Durch Einschaltung eines regulierbaren Widerstandes wurde die an einer Tangentenbussole beobachtete Stromstärke stets auf demselben Wert gehalten; und da zudem alle 5 Minuten das freigemachte Gas durch die Pumpe entfernt wurde, so glühte das Metall bei allen Versuchen in nahe gleicher Weise, resp. wenn viel Gas frei gemacht wurde, jedenfalls schwächer als wenn nur wenig Gas austrat. Mit dem Glühen wurde so lange fortgefahren, bis kein Gas mehr entwich, dann durch Klopfen und Neigen die zweite Glasröhre über das Platin gebracht, und nun von neuem das gasfreie Platin geglüht, womöglich ebenso lange als das erste Mal. Oefters wurde schon nach einer Stunde, ehe alles Gas dem Metall entzogen war, eine neue Röhre übergeschoben, damit der Unterschied im Beschlage leichter hervortrat.

Hierauf wurde der Apparat wieder mit Gas gefüllt und das Platin mehrere Stunden lang mit demselben in Berührung gelassen, worauf wieder luftleer gepumpt, die dritte Röhre übergeschoben und geglüht wurde. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis kein Gas mehr kam, dann abermals eine neue Röhre übergeschoben u. s. w.

§ 24. Die Resultate, welche bei drei derartigen Versuchen erhalten wurden, sind der leichteren Uebersichtlichkeit wegen in drei Tabellen wiedergegeben. In der ersten Rubrik ist angegeben, ob das Metall Gase occludiert enthielt und welche, in der zweiten die Dauer des Glühens, in der dritten die Ablenkung, welche die Tangentenbussole zeigte. Die vierte Rubrik enthält die Nummern der übergeschobenen Glasröhren, die fünfte den gebildeten Beschlag.

Am vollständigsten ist die dritte Versuchsreihe (Tab. III). Dieselbe zeigt, dass glühendes Platin, nachdem es von occludiertem Gase befreit ist, nicht mehr zerstäubt, dass aber Zerstäuben sofort wieder eintritt, wenn dem Metall eine neue Gasbeladung erteilt ist.

Tabelle I.

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tangentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
Platin in gewöhnlichem Zustande; enthält Gase occludiert	1 St.	43°	I	schwarz[1]
	$7\frac{1}{4}$ „	„	„	„
gasfrei	$5\frac{3}{4}$ „	„	II	keiner[2]
Nachdem das Platin während 42 St. atm. Luft occludiert hatte	$\frac{1}{2}$ „	„	III	shr.stark
	$\frac{3}{4}$ „	„	„	Platinspiegel

Bemerkungen: [1] Das Blech glüht hellgelb. [2] Bei diesem Versuche wurde das Volumen des freigewordenen Gases nicht bestimmt.

Tabelle II.

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tangentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
Platin in gewöhnlichem Zustande; enthält Gase occludiert	35 Min.	43°	I	violett[1]
	1 St.	„	„	braun
	5 „	„	„	dunkelbraun[2]
gasfrei	$4^1/_2$ „	„	II	keiner
Nachdem das Platin 42 St. im Wasserstoff gestanden	$^5/_4$ „	37°	III	sehr schwch.[3]
Aufs neue m. Wasserstoff beladen	$^1/_4$ „	43°	„	sehr stark[4]
	$^5/_4$ „	„	„	Pt-Spiegel[5]

Bemerkungen: [1] Das Blech glüht hellgelb. [2] Im Ganzen sind 400 cbmm Gas frei geworden. [3] Das Platin glüht nur dunkelrot und werden nur Spuren von Gas frei. [4] Es wird sehr viel Gas frei; das Metall glüht gelb. [5] Es sind 250 cbmm Gas frei geworden. Das Pt schmilzt plötzl. durch.

Tabelle III.

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tangentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
Platin in gewöhnlichem Zustande; enthält Gase occludiert	10 Min.	46°	I	stark[1]
	2 St.	„	„	Pt-Spiegel[2]
gasfrei	$1^1/_2$ „	„	II	keiner
Platin h. während $4^1/_2$ St. Luft occludiert, der CO_2 und Feuchtigkeit entzogen war	$^3/_4$ „	45°	III	stark[3]
	1 „	„	„	„
	$1^1/_2$ „	50°	IV	Spiegel[4]
gasfrei	20 Min.	„	V	keiner[5]

Bemerkungen: [1] Das Platin glüht hellgelb. [2] Das Vol. des ausgepumpten Gases betrug ca. 280 cbmm. Diese Zahl ist ungenau, da etwas Gas verloren ging. [3] Der Beschlag ist ebenso stark als der in Rohr I. [4] Blech glüht fast weiss. Das frei gewordene Gas beträgt ca. 400 cbmm. [5] Das Platinblech schmilzt durch.

§ 25. Palladium zerstäubt unter gleichen Umständen leichter als Platin und schon bei tieferer Temperatur, nämlich dunkler Rotglut. Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor, welche auch für Palladium als Ursache des Zerstäubens die Abgabe occludierten Gases darlegt.

Tabelle IV.

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tangentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
Palladium in gewöhnlichem Zustande; enthält Gase occludiert	3 St.	43°	I	s. st. Spiegel[1]
	4 St. 55 M.	„	II	„ „ [2]
gasfrei	$2^1/_2$ St.	„	III	s. schwach[3]
Nachdem das Palladium 6 Stunden Wasserstoff occludiert hat	$^1/_4$ „	41°	IV	st. Beschlag[4]
	1 „	„	„	s st. Spiegel
	$7^1/_2$ „	„	V	„ „ [5]
gasfrei	4 „	„	VI	s. schwach[6]

Bemerkungen: [1] Das Palladium glüht rot. [2] Es sind im Ganzen ca. 550 cbmm Gas frei geworden. [3] Es wurden noch Spuren von Gas frei. [4] Das Metall glüht nur noch dunkelrot. [5] Das Vol. des frei gewordenen Gases betrug ca. 580 cbmm. [6] Es wurden noch Spuren von Gas frei.

§ 26. Auf Grund dieser Versuche kann man behaupten, dass notwendige Bedingung für das Zerstäuben glühender Metalle das Entweichen occludierten Gases ist. Wahrscheinlich bewirkt das aus-

tretende Gas das Zerstäuben auf rein mechanischem Wege; es kann hierbei an die Beobachtungen des Herrn J. B. Hannay[1] erinnert werden, wonach Glas, welches unter Druck Sauerstoff und Kohlensäure absorbiert hat, beim schnellen Erhitzen bis zum Erweichen des Glases das absorbierte Gas unter Aufschäumen des Glases entweichen lässt. Könnte man den zerstäubenden Draht in stark vergrössertem Maassstabe beobachten, so würde man vermutlich eine rasche Folge von Gaseruptionen sehen, durch welche Teile des glühenden Metalles fortgeschleudert werden.

§ 27. Wahrscheinlich entsteht der schwarze Absatz, der sich in den Glühlampen bei längerem Gebrauche bildet, auf dieselbe Weise. Die Kohle[2] absorbiert bis zum 1600fachen ihres eigenen Volumen an Gasen, und wenn auch ein Teil dieses Gases durch längeres Ausglühen im Vacuum vor dem Zuschmelzen des Glasballons entfernt wird, so bleibt doch noch ein beträchtlicher Teil zurück, welcher beim späteren Glühen entweicht und dabei etwas Kohle mit sich fortreisst. Die nach dem Glühen erkaltende Kohle absorbiert wieder einen Teil des freigewordenen Gases, giebt dasselbe beim Glühen wieder ab, und zerstäubt dadurch von neuem. So geht das Spiel fort und es entsteht allmälig ein sichtbarer Beschlag.

§ 28. Bei manchen Glühlampen ist die Kohle an den Platindraht mit electrolytisch niedergeschlagenem Kupfer befestigt. In diesen Lampen, welche ich aus der electrotechnischen Fabrik „Waldkirch“ in Waldkirch erhielt, bildet sich auf dem das Kup-

---

[1] J. B. Hannay, Chem. News. 44. p. 3 u. 4. 1881. Chem. Ber. 14. p. 2221, 1881.

[2] Heim, Electrot. Zeitschr. 7. p. 505. 1886.

fer umgebenden Teile der Glaswand ein Beschlag, der im durchfallenden Lichte bläulich, im reflectierten kupferfarbig ist.

Herr Prof. Baumann hatte die Güte, die chemische Analyse dieses Beschlages vorzunehmen, und stellte fest, dass er aus Kupfer besteht. Damit ist auch das Zerstäuben des Kupfers nachgewiesen.

§ 29. Ein Metalldraht, welcher bei der Glimmentladung als Kathode dient, hat auch eine hohe Temperatur und enthält Gas occludiert; die Bedingungen, welche das Zerstäuben herbeiführen, sind also hier unabhängig von dem electrischen Zustand des Drahtes erfüllt. Ob electrische Kräfte an der Erscheinung des Zerstäubens hier mitbeteiligt sind, muss durch besondere Versuche entschieden werden.

Phys. Labor. d. Univ. Freiburg i. B. im Mai 1888.

Fig. I.
1/10 nat. Grösse.

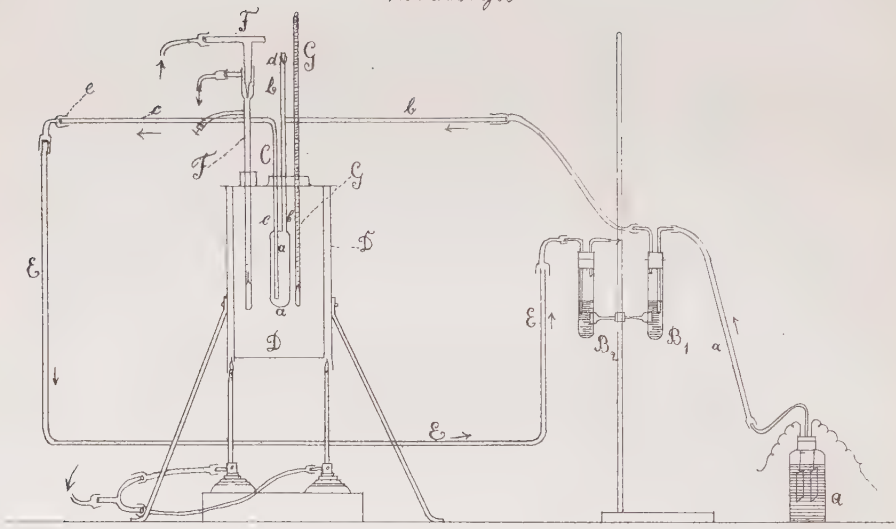


Fig. II.
1/6 nat. Gröfse.

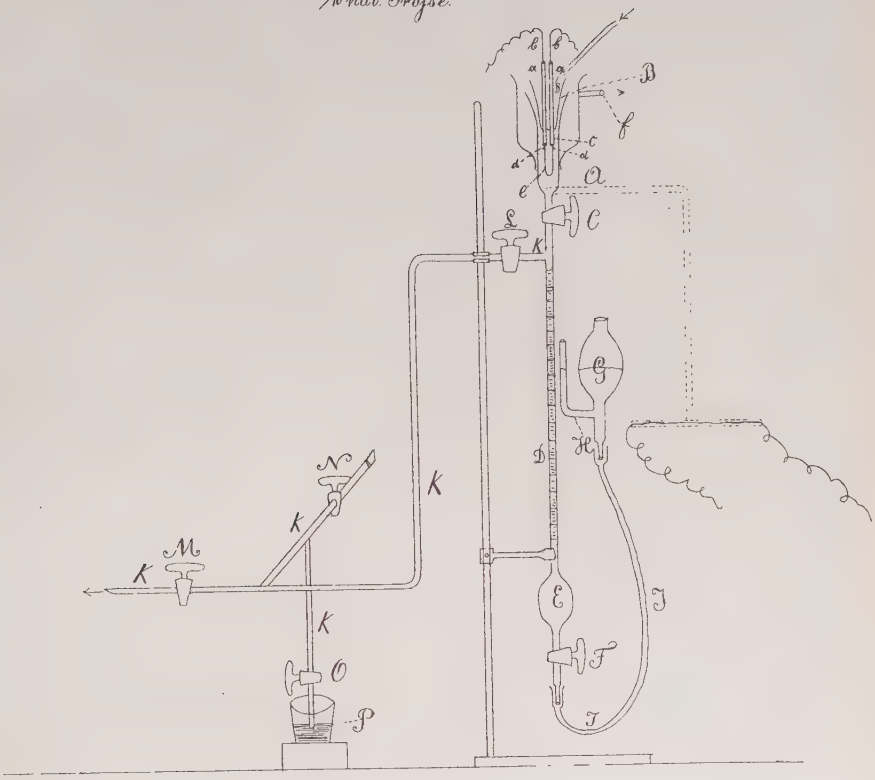
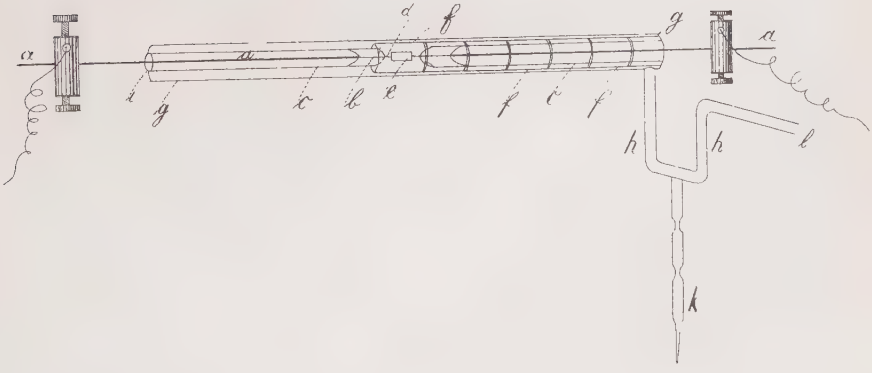


Fig. III.
1/6 nat Gröfse



Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. E. Warburg ausgeführt.

Ich sage meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit in jeder Weise zu Teil werden liess.

DER VERFASSER.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1888.